

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082996

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04  
H01L 21/203  
H01L 21/205

(21)Application number : 07-231205

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 08.09.1995

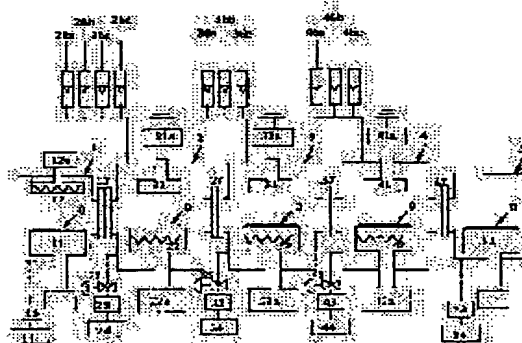
(72)Inventor : SADAMOTO MITSURU  
SAITO KIMHIKO  
ISHIGURO NOBUYUKI  
FUKUDA SHIN

## (54) AMORPHOUS THIN FILM SOLAR CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the open terminal voltage and a curve factor and to hence improve the conversion efficiency of a solar cell by setting the supply amount of atomic hydrogen to a first thick substantially intrinsic amorphous silicon thin film to a specific range value.

**SOLUTION:** Hydrogen is supplied, pressure is controlled, and a film growth is similarly regulated to 150Torr. RF is discharged. The RF output density at this time is 0.64W/cm<sup>2</sup>. It is exposed with hydrogen plasma for a predetermined time, again discharge is stopped, the flow of hydrogen gas is stopped, and evacuated in vacuum until it reaches 10-6Torr or less similarly to that at the time of finishing the film growing step. The series of the steps are repeated, this operation is repeated until a predetermined film thickness is obtained. The film characteristics are largely varied according to the supply amount of atomic hydrogen. The supply amount of the atomic hydrogen for effecting the reduction of defect density is  $1 \times 10^{15}$  pieces/cm<sup>2</sup> to  $5 \times 10^{15}$  pieces/cm<sup>2</sup>. Thus, the quality of the amorphous silicon thin film can be enhanced.



Patent Abstracts of Japan  
Copyright © 1997  
JPO

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82996

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	V
21/203			21/203	Z
21/205			21/205	
			31/04	W

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-231205

(22) 出願日 平成7年(1995) 9月8日

FP03-0399 -00WD-TD
04.3.9
SEARCH REPORT

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 貞本 満

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 齊藤 公彦

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 石黒 信行

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質薄膜太陽電池

(57) 【要約】

【解決手段】 水素もしくは不活性ガスを含む水素化シリコン化合物ガスを用いた化学気相蒸着法によりなる半導体薄膜の形成工程と、水素ガスからなる放電により該薄膜を暴露する工程を繰り返すことによりなる非晶質シリコン薄膜を、タンデムセルのトップ光活性層に用いることになる非晶質薄膜太陽電池。

【効果】 本発明により、従来よりも高い開放端電圧を有しかつ曲線因子の高い高効率非晶質薄膜太陽電池が形成できる。

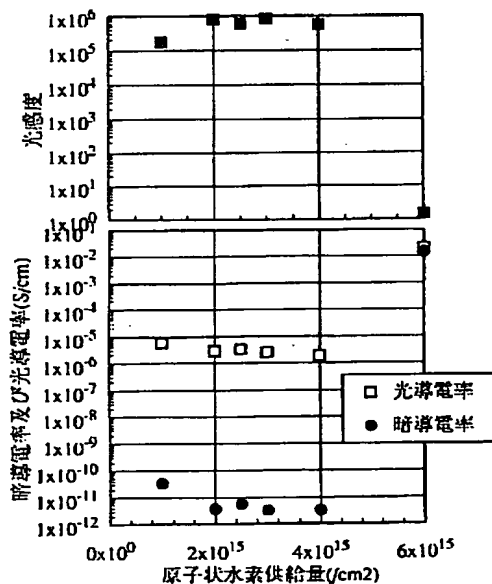


図3 原子状水素の供給量と導電率及び光感度の変化

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された第1の電極上に形成された第1の導電性の薄膜、第1の薄い真性の半導体薄膜、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜、第2の導電性の薄膜、第3の導電性の薄膜、第2の薄い真性の半導体薄膜、第2の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜、第4の導電性の薄膜、第2の電極の順に形成された構成を持ち、第1の電極が透明であり、第1の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップが、第2の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップよりも広い構成を有する太陽電池であって、該第1の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップが1.83 eV以上、1.95 eV以下である太陽電池において、該第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の形成が、水素化シリコン化合物ガスを用いた化学気相蒸着法によりなる非晶質シリコン半導体薄膜の形成工程と、水素ガスからなるプラズマにより該薄膜を暴露する工程を繰り返すことにより行われ、かつ、該水素ガスからなるプラズマにより該薄膜を暴露する工程において、該第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜への原子状水素の供給量が、 $1 \times 10^{11}$  ケ/ $\text{cm}^2$  以上  $5 \times 10^{15}$  ケ/ $\text{cm}^2$  以下であることを特徴とする非晶質太陽電池。

【請求項2】 第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の厚みが、100 nm以上300 nm以下であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項3】 水素もしくは不活性ガスを含む薄膜原料ガスを用いる請求項1または2記載の非晶質太陽電池。

【請求項4】 化学気相蒸着法によりなる第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン半導体薄膜の結合水素量が25原子%以下15原子%以上含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の非晶質太陽電池。

【請求項5】 化学気相蒸着法によりなる1回の成膜工程にて形成される第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の厚みが、1 nm以上6 nm以下であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の非晶質太陽電池。

【請求項6】 該化学気相蒸着法が、光CVD法、熱CVD法、プラズマエンハンスCVD法、レーザーエンハンスCVD法、または、反応性スパッタ法であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の非晶質太陽電池。

【請求項7】 該水素化シリコン化合物が $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ からなることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の非晶質太陽電池。

【請求項8】 該不活性ガスがHe、Ne、Ar、Kr、Xeから選択される希ガスであることを特徴とする請求項3～6の何れかに記載の非晶質太陽電池。

【請求項9】 第1の導電性の薄膜および第3の導電性の薄膜がp型の半導体薄膜であり、かつ第2の導電性の

薄膜および第4の導電性の薄膜がn型の半導体薄膜であることを特徴とする請求項1～請求項8の何れかに記載の記載の非晶質太陽電池。

【請求項10】 第1の導電性の薄膜および第3の導電性の薄膜がn型の半導体薄膜であり、かつ第2の導電性の薄膜および第4の導電性の薄膜がp型の半導体薄膜であることを特徴とする請求項1～請求項8の何れかに記載の非晶質太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非晶質太陽電池の高性能化に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質シリコン太陽電池は、電卓や時計および自動車の換気扇を駆動するための、出力の小さいエネルギー供給源としてすでに実用化されている。しかしながら、太陽光発電用途のように、10 W以上のような出力の大きいエネルギー供給源としては、その発電性能および安定性に関しては十分と言えない状態にある。そのためエネルギー供給の要素として極めて重要な発電コスト低減化が十分に図られず、このことが非晶質シリコン太陽電池の電力用として普及を妨げている最大の要件である。

【0003】非晶質太陽電池の製造に通常用いられているのは、シラン等の水素化金属化合物を用いたプラズマCVDによる成膜方法である。これは、シラン等の水素化金属化合物を圧力10 mTorr～1 Torrに制御した成膜用の真空チャンバーに流すとともに、プラズマにて分解を生じせしめるとともに、成膜用の真空チャンバーに設置された基体上に薄膜の形成を行うものであり、大面積に対し均一に成膜を行うことができる利点を持つ。また、太陽光に対し吸収係数の高い光学特性を有する非晶質シリコン等の薄膜の形成がこの方法により行われるために、必要な膜厚が少なくて済むものに対しては、最適な成膜方法であると言える。

【0004】なお、異なる光学的性質、電気的性質を有するものからなる積層薄膜を、同じくプラズマCVDという同様の成膜手法により行えることから、ガス種や成膜条件を変更することにより、用意に形成することが可能である。また、同様の成膜用の真空チャンバーを備えた装置を直列に配置することにより、連続して形成することも可能である。

【0005】このことから、非晶質太陽電池の構成において、基体上に形成された第1の電極上に形成された第1のp型の半導体薄膜、第1の薄い真性の半導体薄膜、第1の厚い実質的に真性の半導体薄膜、第1のn型の半導体薄膜と、第2の電極からなる構成を有するシングル接合タイプのものから、さらに、第1のn型の半導体薄膜と、第2の電極の間に、第2のp型の半導体薄膜、第2の薄い真性の半導体薄膜、第2の厚い実質的に真性の

半導体薄膜、第2のn型の半導体薄膜を構成せしめたタンデム接合タイプのものもある。

【0006】このタンデム接合タイプのものについては、第1の厚い実質的に真性の半導体薄膜と第2の厚い実質的に真性の半導体薄膜の光学的バンドギャップが異なっている方が、照射太陽光の有効利用といった観点から好ましい。しかしながら、プラズマCVD法による非晶質半導体薄膜の形成において、高品質の薄膜が形成できるバンドギャップ範囲は限られており、非晶質シリコン半導体薄膜の場合には、1.7 eVから1.8 eVの範囲であり、また、非晶質シリコンゲルマニウム半導体薄膜の場合には、1.5 eVよりも狭い光学的バンドギャップ範囲においては、その膜質が急激に低下することが認められる。

【0007】しかし、K. M. Mitchell, Solar Cell, 21 (1987) 127によれば、図1に示すように、タンデム接合タイプの太陽電池の変換効率の向上を生じせしめるためには、少なくとも0.4 eV以上の開きがあることが重要であり、そのためには、できるだけ広い光学的バンドギャップを有するとともに、良好なキャリア輸送特性を備えた非晶質シリコン半導体薄膜を形成することが重要である。

【0008】プラズマCVDによる成膜は、非晶質シリコン薄膜の形成に、優れた手法ではあるが、これらの薄膜の性能を決定づける因子として、大きな役割を占めるものが、膜中に含まれる水素である。そして、この水素の膜中の含有量や結合形態により、その光学的バンドギャップが大きく影響されるとともに、キャリアの輸送特性に大きな影響を与える。特に、光学的バンドギャップは、その膜中の含有水素量に大きく依存しており、非晶質シリコン半導体薄膜においては、膜中の結合水素量C<sub>H</sub> (%)と光学的バンドギャップE<sub>opt</sub> (eV)に下記の関係があることが分かっている。

$$E_{opt} \text{ (eV)} = 1.60 + 0.012 \times C_H$$

従って、広い光学的バンドギャップを有する非晶質シリコン半導体薄膜を得るためには、結合水素量を増大させる方向にもっていくことが重要である。

【0009】特に、光学的バンドギャップ1.8 eV以上の非晶質シリコン薄膜については、これまでは、水素希釈による方法が取られてきた。その結果、従来の1.7 eV付近の膜に比較して、0.6 eV程度高い光学的バンドギャップを有するものが得られ、かつ得られた膜を非晶質太陽電池に適用してきた結果、高い開放端電圧を得るものを得ることができた。しかしながら、さらに高い開放端電圧を得るためには、より高い光学的バンドギャップを有する膜を得ることが必要である。さらに、高い曲線因子を有する太陽電池を得るためには、これらの膜の欠陥密度も低いものであることが望まれる。また、膜中の水素の存在が欠陥密度の低減に大きな役割を担っていることは知られているが、欠陥密度の低減を意図して

の水素量そのものを制御することはできていないのが現実であった。そのために、膜中の水素含有量のみならず、水素結合形態を含めての欠陥の制御を行うことがこれまでの重要な課題であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題に鑑み、化学気相蒸着法により、膜中の水素含有量や水素結合形態を直接制御することによって形成した、光学的バンドギャップの広くかつ欠陥密度を低減させた非晶質シリコン半導体薄膜を、真性の光活性層に用いることにより、特に開放端電圧と曲線因子を向上させ、ひいては太陽電池の変換効率を向上させることことを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の事項により特定されるものである。

(1) 基板上に形成された第1の電極上に形成された第1の導電性の薄膜、第1の薄い真性の半導体薄膜、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜、第2の導電性の薄膜、第3の導電性の薄膜、第2の薄い真性の半導体薄膜、第2の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜、第4の導電性の薄膜、第2の電極の順に形成された構成を持ち、第1の電極が透明であり、第1の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップが、第2の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップよりも広い構成を有する太陽電池であって、該第1の厚い真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップが1.83 eV以上、1.95 eV以下である太陽電池において、該第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の形成が、水素化シリコン化合物ガスを用いた化学気相蒸着法によりなる非晶質シリコン半導体薄膜の形成工程と、水素ガスからなるプラズマにより該薄膜を暴露する工程を繰り返すことにより行われ、かつ、該水素ガスからなるプラズマにより該薄膜を暴露する工程において、該第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜への原子状水素の供給量が、 $1 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以上 $5 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする非晶質太陽電池。

(2) 第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の厚みが、100 nm以上300 nm以下であることを特徴とする(1)記載の太陽電池。

(3) 水素もしくは不活性ガスを含む薄膜原料ガスを用いる(1)または(2)記載の非晶質太陽電池。

(4) 化学気相蒸着法によりなる第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン半導体薄膜の結合水素量が25原子%以下15原子%以上含むことを特徴とする(1)～(3)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

(5) 化学気相蒸着法によりなる1回の成膜工程にて形成される第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の厚みが、1 nm以上6 nm以下であることを特徴と

する(1)~(4)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

(6) 該化学気相蒸着法が、光CVD法、熱CVD法、プラズマエンハnstCVD法、レーザーエンハnstCVD法、または、反応性スパッタ法であることを特徴とする(1)~(5)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

(7) 該水素化シリコン化合物が $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  からなることを特徴とする(1)~(6)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

(8) 該不活性ガスがHe, Ne, Ar, Kr, Xe から選択される希ガスであることを特徴とする(3)~(6)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

(9) 第1の導電性の薄膜および第3の導電性の薄膜がp型の半導体薄膜であり、かつ第2の導電性の薄膜および第4の導電性の薄膜がn型の半導体薄膜であることを特徴とする(1)~(8)の何れかに記載の記載の非晶質太陽電池。

(10) 第1の導電性の薄膜および第3の導電性の薄膜がn型の半導体薄膜であり、かつ第2の導電性の薄膜および第4の導電性の薄膜がp型の半導体薄膜であることを特徴とする(1)~(8)の何れかに記載の非晶質太陽電池。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】まず、添付図面について説明するに、図1は、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップと第2の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップを組み合わせ得られる、2層タンデム型太陽電池の理論変換効率の結果を示したものである。図2は、本開示の太陽電池の構成である。図3は、原子状水素の供給量と導電率及び光感度の変化を示したものである。図4は非晶質シリコン薄膜中の水素原子の拡散係数をプロットしたものである。図5は、本開示の発明のために用いた成膜装置である。図6は、結合水素の変化量と欠陥密度の関係を示したものである。図7は、本開示の方法によって形成した太陽電池の開放端電圧と曲線因子の特性を、水素希釈成膜法によって形成した太陽電池の特性と比較したものである。図8は、実施例1中における、原子状水素供給量と欠陥密度の関係を示したものである。図9は、実施例2において使用したEB蒸着器の概略図である。

【0013】本発明の太陽電池の基本的な構成は、図2に示すように、基体上に形成された第1の電極上に形成された第1のp型の半導体薄膜、第1の薄い真性の半導体薄膜、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜、第1のn型の半導体薄膜、第2のp型の半導体薄膜、第2の薄い真性の半導体薄膜、第2の厚い実質的に真性の半導体薄膜、第2のn型の半導体薄膜、第2の電極の順に形成された構成を持っているものである。

【0014】そしてこの基本構成は、高開放端電圧を有しかつ曲線因子の高い、ひいては変換効率の高い太陽電

池を形成することに主眼が置かれており、該目的のために、光活性層の高品質化を図る事を目的とし、単独で、好ましくは水素もしくは不活性ガスを含む、水素化シリコン化合物ガスを用いた化学気相蒸着法により所定膜厚を形成する工程と、形成した非晶質シリコン薄膜を特定の条件で水素プラズマに曝すことによりなる工程を繰り返すことを行うものである。

【0015】本発明による太陽電池における基体には、ガラスや高耐熱性樹脂である透明のポリイミドが用いられる。第1の電極には、350nmから1000nmまでの広い範囲に渡って80%以上の光線透過率を有する透明でかつ $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗率を示す、透明導電膜であることが好ましい。具体的には、インジウム-錫酸化物、酸化亜鉛、およびこれらの積層構造薄膜である。

【0016】本発明による太陽電池を構成する半導体薄膜は、プラズマCVD法、光CVD法、反応性スパッタ法等の化学気相蒸着法により行われ、かつ形成される温度は300℃以下100℃以上であることが望ましい。さらに好ましくは、250℃以下150℃以上である。これらの温度の制限は、下地となる第1の電極に対して与える熱的なダメージを極力抑えるために、加えられるものである。

【0017】通常は、プラズマCVD法により、原料ガスである水素化シリコン化合物ガスである $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ や、これらの塩素置換化合物またはフッ素置換化合物が、必要に応じ水素ガスおよび希ガスとともに供給される。さらに、必要に応じ炭素を含む水素化合物ガスも供給される。常法に従い、p型の半導体薄膜を形成するためには、水素化硼化合物ガスが用いられ、n型の半導体薄膜を形成するためには、水素化燐化合物ガスや水素化砷化合物ガスが用いられる。

【0018】プラズマCVD法により形成される際の圧力は、1 Torr以下の条件にて行われる。流すガス量については、所定の圧力にあうように適時決定される。

【0019】第1のp型の半導体薄膜および第2のp型の半導体薄膜には、硼素が不純物として意図的に混入されており、その含有量は、1%以下、0.5%以上である。この結果、これらのp型半導体薄膜が非晶質である場合には、 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以下の導電率を有し、微結晶層である場合には、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以下の導電率を有している。なお、このp型の半導体薄膜は1.8 eV以上の広い光学的バンドギャップを有しており、非晶質炭化シリコン半導体薄膜が用いられる。そして、これらのp型半導体薄膜の厚みは5 nm以上15 nm以下であることが望ましく、さらに望ましくは6 nm以上10 nm以下である。

【0020】第1の薄い真性の半導体薄膜および第2の薄い真性の半導体薄膜は、第1のp型半導体薄膜と第1

の厚い実質的に真性の半導体薄膜との接合および電気的輸送特性、及び、第2のp型半導体薄膜と第2の厚い実質的に真性の半導体薄膜との接合および電気的輸送特性をなめらかにするための特性を有している。これらの薄い真性の半導体薄膜の厚みは5nm以上25nm以下であることが望ましく、さらに望ましくは10nm以上20nm以下である。

【0021】第1のn型の半導体薄膜および第2のn型の半導体薄膜には、磷及び砒素が不純物として意図的に混入されており、その含有量は、1%以下、0.5%以上である。なお、このn型の半導体薄膜は、非晶質であっても微結晶であってもかまわない。この結果、これらのn型半導体薄膜が非晶質である場合には、 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以下の導電率を有し、微結晶層である場合には、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以下の導電率を有している。これらのn型半導体薄膜の厚みは5nm以上25nm以下であることが望ましく、さらに望ましくは10nm以上20nm以下である。

【0022】第2の厚い実質的に真性の半導体薄膜は、非晶質シリコン半導体薄膜および、非晶質シリコンゲルマニウム半導体薄膜が用いられる。非晶質シリコン半導体薄膜の形成には、原料ガスとして水素化シリコン化合物ガスである $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ や、これらの塩素置換化合物またはフッ素置換化合物が、必要に応じ水素ガスおよび希ガスとともに供給される。時に、水素希釈によって100ppm以下に調整された水素化硼素化合物が供給されることもある。

【0023】非晶質シリコンゲルマニウム半導体薄膜の形成には、原料ガスとして水素化シリコン化合物ガスである $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ や、水素化ゲルマニウム化合物ガスである $\text{GeH}_4$ や、これらの塩素置換化合物やフッ素置換化合物が、必要に応じ水素ガスおよび希ガスとともに供給される。時に、水素希釈によって100ppm以下に調整された水素化硼素化合物が供給されることもある。

【0024】第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン半導体薄膜は、以下に示す手順によって形成される。すなわち、単独の、好ましくは水素もしくは不活性ガスを含む、水素化シリコン化合物ガスを用いた化学気相蒸着法により、所定の膜厚が形成される。ここで用いられる化学気相蒸着法は、光CVD法、プラズマエンハンスドCVD法や反応性スパッタ法などである。

【0025】水素化シリコン化合物ガスには、 $\text{Si}_m\text{H}_n$  ( $n, m$ は1以上の整数)である $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、及び $\text{Si}_3\text{H}_8$ 等が挙げられる。また、これら水素化金属化合物の材料として、水素原子が塩素原子やフッ素原子によって置換された化合物を用いることも可能である。

【0026】さらに、水素と同様に、希釈ガスとして用いられる不活性ガスはHe, Ne, Ar, Kr, Xe等

がある。なお、これらのガスによる希釈率の割合については特に規制するものではないが、通常、体積流量比として、成膜原料ガス1に対し30以下であることが好ましい。これらのガスを含む系において、化学気相蒸着法により、非晶質半導体薄膜が形成される工程が終了した段階から、水素プラズマに曝す工程に移行する間において、真空引きを行う。このことにより、成膜工程終了後に水素プラズマに曝す工程に入る前に成膜用のガスの残留の影響をできるだけ小さくしてしまいうことができる。

10 【0027】逆に、この真空引きを成膜工程と水素プラズマに曝す工程の間に挿入しない場合においては、成膜工程において流した成膜用のガスがその滞在時間分だけ残留するとともに、多量の水素ガスによって希釈された状態になるために、結晶化を生じやすくなってしまふ。そのため、目的とする高品質の非晶質シリコン薄膜の製造の目的から離れた結果になってしまふ。

【0028】成膜工程において形成する非晶質シリコン薄膜の結合水素量は、25原子%未満15原子%以上であることが好ましい。結合水素量が15原子%未満である場合においては、もはや本発明の方法によっても、目的とする光学的バンドギャップ1.85eV以上の薄膜を得ることはできない。従って、膜中の結合水素量は15原子%以上であることが好ましい。

【0029】また、結合水素量が5原子%未満である場合においては、その非晶質シリコン半導体薄膜を形成するためには、下記に示す2つの場合がある。すなわち、膜中に含まれる水素が離脱していくに十分な高い温度、具体的には基板温度385℃以上で成膜を行った場合である。また、大過剰の水素を含む水素希釈状態での成膜を行った場合であり、この場合、非晶質半導体薄膜が膜中の結合形態が大きく変化し、かつ結合水素量が大きく低下した結果、微結晶化してしまふ。

30 【0030】まず、基板温度が高すぎる場合、すなわち、基板温度が385℃以上である場合においては、膜形成過程において水素の侵入よりも水素の離脱の方が強くなっている。そのために、成膜と同温度条件での水素プラズマに曝すことがもはや有効な役割を成しえないことになってしまふ。また、微結晶化を生ずる場合においては、膜中の結合水素量が大きく低減し、通常3原子%程度になってしまふ、これは、請求の範囲からはずれてしまふ。また、微結晶化を生じた膜については、膜中の水素の動きが制限されるために、水素プラズマに曝すことによる構造的な変化が期待できなくなってしまう。さらに、膜中の結合水素量が25原子%を超える場合としては、室温に近いような低温の状態では膜を化学気相蒸着法によって非晶質半導体薄膜を形成する場合と、イオン注入装置等にとって、強制的に膜中に水素を打ち込むことが必要とされる場合である。

40 【0031】室温に近いような状態では、条件により膜中結合水素量が25原子%を超えるような薄膜を形成す

ることも可能であるが、膜成長過程において、膜形成を行うための成膜ラジカルが十分に表面で泳動することができない。この場合においては、既に膜中に多量の水素が存在しているために、もはや水素プラズマに曝すことによる膜中に水素を侵入させることによる、欠陥の補償のような効果はもはや期待できなくなってしまう。従って、水素もしくは不活性ガスを含む水素化金属化合物ガスをを用いた化学気相蒸着法により膜を形成する方法において形成する膜の膜中結合水素量は25原子%未満15原子%以上であることが好ましいのである。

【0032】従って、非晶質シリコン薄膜を形成する場合においては、その適する成膜温度範囲が限定される。化学気相蒸着法によって形成する非晶質半導体の膜中結合水素量が25原子%以下15原子%以上であるためには、その成膜温度範囲が、250℃未満100℃以上であることが好ましい。さらに、これらの化学気相蒸着法によって、1回の成膜工程にて形成される薄膜の厚みは1nm以上6nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは、2nm以上5nm以下である。

【0033】1回の成膜工程によって形成される膜厚があまり薄い1nm未満の場合においては、膜中に過剰の水素が供給され、目的とする高品質の非晶質シリコン薄膜の形成を行うことができない。

【0034】また、1回の成膜工程によって形成される膜厚が6nmよりあまり厚い場合においては、水素プラズマに曝すことにより工程において、もはや供給される原子状水素の浸透が十分に行われない結果になってしまう。さらに、水素ガスからなるプラズマによる該薄膜を暴露する工程において、放電中に発生して基体表面に供給される原子状水素の量は、 $1 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以上5

$\times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましい。

【0035】図3は、原子状水素の供給量の違いに応じて得られた膜の導電率及び光感度を観察したものである。原子状水素の供給量が $1 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>未満の場合には、光感度が低いことがわかる。これに対して、原子状水素の供給量が $6 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>より多い場合においては、非晶質薄膜の導電率の急激な増加が確認され、結晶化が生じていることと判断される。

【0036】このように、この方法の重要な点は、原子状水素の供給量自体が重要であることである。水素プラズマに曝すことによる水素の浸透が、原子状水素の拡散により行われているのであれば、成膜温度により大きく影響を受けるはずである。図4は、W.Beyer, J. Appl. Phys. 53, 8735(1982), M.Reinelt, J. Non-Cryst. Solid 59 & 60, 169(1983)によって測定された、水素の拡散係数を絶対温度の逆数としてプロットしたものである。

【0037】本方法による最も好適な薄膜形成温度範囲は、160℃から200℃の範囲であり、この範囲における水素の拡散定数は $2 \times 10^{-10}$ cm<sup>2</sup>/s以上 $2 \times 10^{-11}$ cm<sup>2</sup>/s以下である。例えば、本開示の方法における好適な温

度範囲における、水素の拡散定数 $2 \times 10^{-10}$ cm<sup>2</sup>/sの場合においては、この値が極めて小さいために、表面より4nm深い位置における表面水素からの20秒後における水素濃度は、表面水素濃度に対して、極めて低くなることが予想される。従って水素の拡散がこの方法の本質的な効果ではないことは明白である。そこで、考えられるのが成膜表面から数nmの深さにおいては、膜構造を構成する構成分子のネットワークが十分に固まっておらず混沌とした状態にあるのではないかということである。このような領域においては成膜表面から与えられた原子状水素が容易に浸透し、膜構造を変質させてしまったのではないかと考えられるのである。また、成膜工程における供給エネルギー密度や成膜圧力条件と、水素プラズマに曝す工程におけるRF出力密度や成膜圧力条件とは、異なっているにもかかわらず。

【0038】本発明において成膜工程においては、通常非晶質半導体を形成するための条件であればよい。例えば、RFプラズマを用いた成膜方法の場合、好適な供給エネルギー密度は、0.01W/cm<sup>2</sup>以上1W/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましく、その成膜圧力は、10mTorr以上1Torr以下であることが望ましい。さらに、水素プラズマに曝す工程においては、そのRF出力密度は、0.01W/cm<sup>2</sup>以上1W/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましく、その成膜圧力は、10mTorr以上1Torr以下であることが望ましい。

【0039】本発明において、水素ガスからなるプラズマによる該薄膜を暴露する工程において、放電中に発生して基体表面に供給される原子状水素の量は、 $1 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以上 $5 \times 10^{11}$ ケ/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましい。基板表面に供給される原子状水素量の測定は次のように行われる。すなわち、ガラス基板上に、電子ビーム蒸着法を用いて酸化タングステン薄膜を形成する。この酸化タングステン薄膜を水素プラズマ中に挿入させると、原子状水素により水素化反応により吸光度が変化する。この変化を分光光度計により評価し、その吸収スペクトルの吸光度と半値幅を下記のSMAKRAの式、 $Nf = 0.87 \times 10^3 n (n^2 + 2)^{-2} (k_{max} L) W_{1/2}$ に代入することにより、基板表面に到達した原子状水素量を見積もることができる。ここで、Nは色中心数(c m<sup>-2</sup>)であり、nは酸化タングステンの屈折率(=2.5)であり、k<sub>max</sub>Lはピークの吸光度、W<sub>1/2</sub>はピークの半値幅、fは0.1である。

【0040】例えば、水素流量10sccm、圧力0.15Torr、RF出力密度0.64W/cm<sup>2</sup>の条件で形成した水素プラズマ中に上記、酸化タングステン薄膜を曝すことによる時間変化をプロットすると、水素プラズマ暴露時間10分まではほぼ直線的に原子状水素量が増加していることがわかった。なお、さらに長時間曝すことにより、その増加量は飽和するが、これは酸化タングステンの水素化反応が飽和するのであって、原子状水素量が飽和するの



11

ではない。従って、直線部分の傾きより単位時間中に供給される原子状水素量を求めることができるのである。

【0041】この直線部分より求められた原子状水素の供給速度は、上記条件であるRF出力密度 $0.64\text{W}/\text{cm}^2$ の条件において、 $1 \times 10^{14}$ ケ/ $\text{cm}^2$ /秒となった。さらに、水素流量 $10\text{scm}$ 、圧力 $0.15\text{Torr}$ 、RF出力密度 $0.13\text{W}/\text{cm}^2$ の条件で形成した水素プラズマに曝した場合において、同様に原子状水素供給速度を求めたところ、 $4 \times 10^{13}$ ケ/ $\text{cm}^2$ /秒となった。

【0042】そこで、RF出力密度の平方根を横軸にして、原子状水素供給速度をプロットすると、2つのRF出力密度において得られた原子状水素の供給速度は、原点を通過する直線により近似することができる。このように、供給される原子状水素供給量は、RF出力密度の平方根により一義的に決定する事ができる。

【0043】これより、供給される原子状水素の量はそのRF出力密度および時間により制御できるのである。例えば、水素プラズマを形成するためのRF放電出力密度が、 $0.64\text{W}/\text{cm}^2$ である場合においては、供給される原子状水素は1秒間あたり $1 \times 10^{14}$ ケ/ $\text{cm}^2$ である。従って、本開示の方法による原子状水素の供給量に適合する水素プラズマに曝す時間は、20秒以上50秒未満になる。

【0044】次に、本発明を実施するための装置の基本構成を図5に示す。すなわち、この装置は、基板仕込み室1と、3つの成膜室2、3、4及び基板取り出し室5の5室構成になっている。そして、基板仕込み室と成膜室及び基板仕込み室は、それぞれゲートバルブ17、27、37、47によって接続している。

【0045】基板仕込み室は、基体を保持するための基体保持台11、基体を加熱するためヒーター12と、そのヒーターに電力を投入するための電源12a、および真空排気のためのターボ分子ポンプ13およびロータリーポンプ14によって形成される。この排気系によって、基板仕込みに設置された基板は、ヒーターによって加熱されるとともに、真空排気されることにより、成膜に必要な準備が行われる。

【0046】成膜室2にはRF電極21があり、基板加熱ヒーター22上との間に放電を形成する。RF電極21は、高周波電源21aによって電力を印加される。また、ヒーター22は、ヒーター電源22aによって電力を印加される。基板0はヒーターの上に設置され、ヒーターによって加熱昇温される。また、この成膜室2はターボ分子ポンプ23およびロータリーポンプ24によって真空排気されるが、この成膜室の圧力は、コンダクタンスバルブ25によって調圧できる構成となっている。成膜用のガスはマスフローコントローラー26a、26b、26c、26dによって、流量を制御されたガスが供給されるとともに制御される。

【0047】なお、成膜室3、4についても、成膜室2と同様の構成である。基板取り出し室5は、基体を保持

12

するための基体保持台51、真空排気のためのターボ分子ポンプ53およびロータリーポンプ54によって形成される。この排気系によって、基板仕込みに設置された基板は、基体保持台上にて自然放冷された後に、外部に取り出される。成膜室2、3、4は、得られる太陽電池の各層に適して用いられる。

【0048】即ち、第1のp型の半導体薄膜、第1の厚い真性の半導体薄膜、第2のp型の半導体薄膜及び第2の薄い真性の半導体薄膜は成膜室2において形成される。第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜及び、第2の厚い実質的に真性の半導体薄膜は成膜室3において形成される。そして、第1のn型の半導体薄膜及び第2のn型の半導体薄膜は、成膜室4において形成される。

【0049】本装置における重要な点は、成膜用の機構とは別に、水素プラズマを形成するためのRF放電電極を有していることである。図5における成膜装置の場合には、第1の真性な非晶質シリコン薄膜を形成する室は、成膜室3である。図5における成膜装置を用いた場合、成膜においてもRF放電電極を用いた成膜手法によるために、同一のシステムにより成膜工程と水素プラズマに曝す工程を行うことができる。

【0050】この方法を行うことにより、膜中に存在する結合水素量は増加する傾向にある。これに伴い、例えば、水素化非晶質シリコン薄膜の場合、膜中の結合水素量が増加するとともに、その光学的バンドギャップが広がる傾向にある。これは、活性な原子状水素が膜中に有効に供給されるためであり、この方法により、通常の成膜方法ではその発生を制御する方法のなかった膜中の未結合手に、有効に水素を供給することができ、その結果欠陥密度を大きく低減させることができる。図6は、図5に示す構成の成膜室3に相当する、第1の実質的に真性の非晶質シリコン半導体薄膜のみを形成した時の、水素プラズマに曝すことにより増加する膜中結合水素量の変化値と欠陥密度の低減の度合いを比較したものである。この結果、膜中結合水素量の増加の大きい場合程、より欠陥密度の低減に効果のあることが認められる。

【0051】このように、水素膜中の水素含有量や水素結合形態を直接制御することによって、非晶質薄膜の光学的バンドギャップを自由に設計できることを可能にするとともに、欠陥の低減による薄膜の高品質化を達成することができるようになるものである。

【0052】そして、図7には、第1の実質的に真性な非晶質シリコン薄膜の光学的バンドギャップに対して得られた、開放端電圧と曲線因子の関係を示したものである。図中、□は第1の実質的に真性な非晶質シリコン薄膜を水素希釈成膜法によって形成したものであり、○は本発明を実施するための方法によって、第1の実質的に真性な非晶質シリコン薄膜を形成したものである。これより、水素希釈成膜法によって形成した膜の光学的バン

ドギャップは、1.83 eV以下であり、そのために得られる開放端電圧は、1.81 V以下である。また、1.77 eVの光学的バンドギャップを有する膜を用いた場合には、曲線因子こそ高い結果を得ているものの、開放端電圧は低く、1.8 V以下のものを得ることはできていないことがわかる。

【0053】これに対して、本発明を実施するための方法によって形成した膜を用いて形成した第1の実質的に真性の非晶質シリコン薄膜を用いた太陽電池の場合には、1.8 V以上の高い開放端電圧が容易に得られており、かつ曲線因子も0.7を上回る高い値を有している。以上の結果からわかるように、本開示の方法が、開放端電圧および曲線因子の向上に大きな役割を果たすことが認められる。以下、実施例により本発明の実施の様子の一例を説明する。

【0054】

【実施例】

（実施例1）薄膜の形成に用いた装置は、図5に示す装置と同じものである。実施例1においては、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜のみを形成した。成膜用の原料ガスとして、モノシランガスをそのまま用いた。モノシランガスの流量は10 sccmであり、図5におけるマスフローコントローラー36aを介して流されている。この系における成膜温度は175℃である。そして、所定の膜厚になるように成膜を実行するが、本実施例においては、1回あたりの膜厚は4 nmとした。RF放電の終了とともに成膜を中断し、チャンバーに供給するガスを停止する。そして、主弁開状態にて真空引きを開始し $10^{-6}$  Torr以下にする。

【0055】次に、水素プラズマに曝す工程に入る。まず、水素を供給するとともに、圧力制御を行い、成膜と同じく150 mTorrに調整を行う。なお、水素は図5におけるマスフローコントローラー36bを介して流されている。そして、RFの放電を行う。この時のRF出力密度は $0.64 \text{ W/cm}^2$ である。所定の時間、水素プラズマに曝す操作を行い、再び放電の停止とともに、水素ガスの流量を停止し、成膜工程終了時と同様に、 $10^{-6}$  Torr以下になるまで真空引きを行った。これらの一連の工程を繰り返すことにより、所定の膜厚（300 nm以上）になるまでこの操作を繰り返し行った。

【0056】図8は、上記の結果、すなわち原子状水素の供給量を横軸にして欠陥密度の低下の様子を示したものである。この結果から、原子状水素の供給量によって、その膜特性が大きく変化していることが認められる。RFの放電出力密度は $0.64 \text{ W/cm}^2$ であり、このときの原子場水素の供給速度は $1 \times 10^{14} \text{ ケ/cm}^2/\text{s}$ である。この検討の結果、水素プラズマに曝す時間が増加に依存してその膜特性が大きく変化していることが認められる。

【0057】水素プラズマに曝す時間を増加させていく

につれて、膜中の欠陥密度が低下している。さらに、この水素プラズマに曝す時間が60秒を越えると、結晶化が生じ、暗導電率の著しい増加が始まっていることが認められた。この時は、原子状水素の供給量が $6 \times 10^{14} \text{ ケ/cm}^2$ に達した時である。

【0058】図8より欠陥密度の低減に効果のある原子状水素の供給量は、 $2 \times 10^{14} \text{ ケ/cm}^2$ 以上 $4 \times 10^{14} \text{ ケ/cm}^2$ 以下であることがわかる。以上のように、本開示の方法により非晶質シリコン薄膜の高品質化がなされたことが確認された。

【0059】（実施例2）薄膜の形成に用いた装置は、図5に示す装置と同じものである。太陽電池に形成に際して用いた基板は、ガラス基板上に、第1の電極として、酸化錫の薄膜を形成したものである。この酸化錫が形成された基板は、旭ガラス株式会社製のUタイプ基板であり、300 nmから800 nmにおける可視光領域において80%以上の光線透過率を有し、かつ $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 以下の抵抗率を有したものをを用いた。この酸化錫層の厚みは約1  $\mu\text{m}$ である。基板は基板仕込み室にて、 $10^{-6}$  Torr以下になるまで、真空排気されるとともに、120℃の加熱され、15分放置された。その後、基板は、成膜室2に搬送され、 $10^{-6}$  Torr以下になるように真空排気される。この成膜室2においては、基板は150℃の加熱される。

【0060】まず、第1のp型の半導体薄膜を形成する。用いる原料ガスとしては、モノシラン、メタン及び水素希釈による1%ジボランガス（水素化硼化合物）である。各々の流量は、モノシラン4 sccm、1%希釈ジボランガス6 sccm、メタンガス流量5 sccmであり、また、成膜圧力150 mTorr、RF放電電力密度 $0.1 \text{ W/cm}^2$ 、成膜時間90秒であった。この時の基体保持温度は160℃である。この結果、約60の膜厚を有する、第1のp型の半導体薄膜が形成された。

【0061】さらに、第1の薄い真性の半導体薄膜を形成する。用いる原料ガスとしては、モノシラン、メタン及び水素である。各々の流量は、モノシラン6 sccm、メタンガス流量初期流量5 sccm、終了時流量0 sccm、水素ガス20 sccmである。また、成膜圧力100 mTorr、RF放電電力密度 $0.1 \text{ W/cm}^2$ 、成膜時間300秒であった。この時の基体保持温度は160℃である。この結果、約120 Åの膜厚を有する、第1の薄い真性の半導体薄膜が形成された。

【0062】基板にガスの供給をストップし、 $10^{-6}$  Torr以下になるまで、真空排気した後、基板を成膜室3に搬送する。基板を成膜室3に搬送し、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜を形成する。該薄膜の形成条件は、実施例1と全く同様である。ただ、膜厚だけが異なり、実施例2においては200 nmに設定した。

【0063】さらに、基板を成膜室4に搬送し、第1のn型の半導体薄膜を形成する。用いる原料ガスとして

は、モノシラン、水素希釈による0.2%ホスフィンガス（水素化燐化合物）及び水素である。各々の流量は、モノシラン0.5 sccm、0.2%希釈ホスフィンガス30 sccm、水素ガス流量90 sccmであり、また、成膜圧力200 mTorr、RF放電電力密度0.8 W/cm<sup>2</sup>、成膜時間390秒であった。この時の基板保持温度は160℃である。この結果、約300 Åの膜厚を有する、第1のn型の半導体薄膜が形成された。そして、基板は再び、成膜室2に搬送される。成膜室2において、第2のp型の半導体薄膜を、第1のp型の半導体薄膜と同じ形成条件にて形成する。さらに、第2の薄い真性の半導体薄膜を、第1の薄い真性の半導体薄膜と同じ形成条件にて形成する。

【0064】基板は、再び成膜室3に搬送され、第2の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜を形成する。形成のための条件は下記のとうりである。すなわち、用いる原料ガスとしては、モノシランを用い、その流量は、10 sccmである。成膜圧力50 mTorr、RF放電電力密度0.1 W/cm<sup>2</sup>、成膜時間は2時間であった。この時の基板保持温度は175℃である。この結果、4000 Åの膜厚を有する、第2の厚い真性の非晶質シリコン薄膜が得られた。

【0065】さらに、第2のn型の半導体薄膜を形成する。形成する条件は、第1のn型の半導体薄膜を形成する条件と全く同じである。

【0066】さらに、第2の電極を形成する。第2の電極は、実施例2の場合においては、インジウム-錫の酸化物からなる層と、銀からなる層と、アルミからなる層によって構成されている。これらの層は全て図9に示すEB蒸着器によって形成された。

【0067】EB蒸着器は、基板仕込み／取り出し室6と成膜室7とから成り立っている。基板仕込み／取り出し室6において、基体ホルダー61に搭載された基板は、真空度10<sup>-8</sup> Torr以下にまで真空引きされた後に、トランスファーロード62によって、成膜室7に搬送され、基板ホルダー78に載せられる。成膜室7に搬送された基板は、ヒーター72によって200℃に加熱され、真空度10<sup>-8</sup> Torr以下の条件になったところで、電子銃71aから発せられた電子によって加熱されたターゲットからの蒸発物によって、薄膜が形成される。

【0068】インジウム-錫の酸化物からなる層を形成は、マスフローコントローラー76aによって供給された酸素の存在下にて、インジウム-錫の酸化物をターゲットにしての電子線加熱による蒸発物によって行われる。この時のインジウム-錫の酸化物からなる層の膜厚は400 Åである。さらに、100℃以下に冷却した後、銀のターゲットに高密度の電子線を照射することにより、銀の薄膜層を2000 Å形成する。ひき続いて同様にアルミの薄膜層を1000 Å形成する。

【0069】このようにして、本発明で規定する構造を

有する非晶質太陽電池を形成することができる。この太陽電池の変換効率を測定したところ、〔表1〕に示す結果を得た。即ち、開放端電圧が非晶質シリコン薄膜を真性の層に有する太陽電池としては極めて高い、1.85 Vという値を得た。さらに、曲線因子も膜の品質の良さを反映して、0.75と高く、その結果、10.5%の変換効率を有する、高効率の太陽電池を形成することができた。

【0070】（比較例1）以下、比較例1について説明する。薄膜の形成に用いた装置は、図5に示す装置と同じものである。比較例1における非晶質太陽電池の構成は、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜以外については、実施例2と全く同様である。従ってその製造方法も、第1の実質的に真性の薄膜以外は全く同様である。従って、比較例1においては、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の形成方法についてのみ述べることによって、その用向きを達成することができ

る。

【0071】まず、基体については、実施例2と全く同様である。また、第1のp型の半導体薄膜および第1の薄い実質的に真性の半導体薄膜までの形成についても、実施例2で述べたものと全く同様である。

【0072】実施例2と異なる第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜の形成において、比較例1において、用いる原料ガスとして、モノシランを用い、水素によって希釈して成膜を行った。モノシランの流量は10 sccmであり、水素ガスの流量は10 sccmである。成膜圧力50 mTorr、RF放電電力密度0.1 W/cm<sup>2</sup>、成膜時間は2時間であった。この時の基板保持温度は175℃である。この結果、2000 Åの膜厚を有する、第1の厚い実質的に真性の非晶質シリコン薄膜が得られた。なお、この膜の光学的バンドギャップは、同様の方法において形成した単膜を用いて形成した結果、1.83 eVであった。

【0073】第2の電極を形成方法についても、実施例2の場合と全く同様である。このようにして太陽電池を形成した。この太陽電池の変換効率を測定したところ、表2に示す結果を得た。即ち、開放端電圧は1.80 Vであり、曲線因子は0.70、その結果、変換効率は10.1%であった。結果を〔表2〕に示す。

【0074】以下、実施例1において、成膜用の原料ガスとして、モノシランガスとモノゲルマンガスを用いた。モノシランガスの流量は5 sccmであり、モノゲルマンガスの流量は、異なる光学的バンドギャップのものを形成する目的で、その流量条件を変更した。本実施例においては、モノゲルマンガスは図3におけるマスフローコントローラー71を介して1 sccmの流量にて流し、モノシランガスはマスフローコントローラー72を介して5 sccmを流した。用いた成膜条件は基板温度として175℃であり、その成膜圧力は150 mTorrであった。RF

出力密度は0.04 W/cm<sup>2</sup>である。

【0075】実施例において用いる装置の構成は、図3に示した装置と同じ構成である。この結果、得られた成膜用の原料ガスとして、モノシランガスとモノゲルマンガスを用いて形成した膜の成膜速度は0.2 Å/s以下であった。この結果、実施例において形成した膜の光導電率は、水素希釈成膜によって得た膜よりも高く、かつ暗導電率は総じて低く、良好な光感度を有する薄膜であることが確かめられた。これを、原子状水素の供給量を横軸にして導電率および光感度の低下の様子を示したのが図8である。この結果から、原子状水素の供給量によ

＊ (本発明の太陽電池の特性の一例)

	開放端電圧 (V)	短絡光電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子 (-)	変換効率 (%)	光学的バンド ギャップ(eV)
特性	1.85	7.57	0.749	10.5	1.86

【0078】

※ ※ 【表2】

(比較例1における太陽電池の特性)

	開放端電圧 (V)	短絡光電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子 (-)	変換効率 (%)	光学的バンド ギャップ(eV)
特性	1.80	7.80	0.70	9.8	1.83

【0079】

【発明の効果】成膜工程と水素プラズマに曝す工程を繰り返すことにより、非晶質半導体薄膜の水素含有量や水素結合形態を直接制御することによって、非晶質薄膜の光学的バンドギャップを自由に設計できることを可能にするとともに、欠陥の低減による薄膜の高品質化を達成することができるようになるものである。そして、ひいては薄膜太陽電池の変換効率、特に開放端電圧と曲線因子の向上を生じせしめることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2層タンデム型太陽電池の理論変換効率の結果を示すグラフ

【図2】本開示の太陽電池の構成の一例を示す模式図

【図3】原子状水素の供給量と導電率及び光感度の変化を示すグラフ

【図4】非晶質シリコン薄膜中の水素原子の拡散係数を示すグラフ

【図5】本開示の実施のために用いた成膜装置

【図6】結合水素の変化量と欠陥密度の関係を示すグラフ

【図7】太陽電池の開放端電圧と曲線因子の特性を示すグラフ

【図8】実施例1中における、原子状水素供給量と欠陥密度の関係を示すグラフ

＊て、その膜特性が大きく変化していることが認められる。

【0076】図8より欠陥密度の低減に効果のある原子状水素の供給量は、 $2 \times 10^{11}$  ケ/cm<sup>2</sup> 以上  $4 \times 10^{11}$  ケ/cm<sup>2</sup> 以下であることがわかる。以上のように、本開示の方法により非晶質シリコン薄膜、ひいては非晶質シリコン薄膜太陽電池の高品質化がなされたことが確認された。

【0077】

【表1】

【図9】実施例2において使用したEB蒸着器の概略図

【符号の説明】

1 基板仕込み室

2 成膜室

3 成膜室

4 成膜室

5 基板取り出し室

6 基板仕込み室

7 成膜室

11 基板保持台

12 ヒーター

12a ヒーター電源

13 油回転ポンプ

14 ターボ分子ポンプ

17 ゲート弁

21 カソード電極

21a RF電源

22 ヒーター

22a ヒーター電源

23 油回転ポンプ

24 ターボ分子ポンプ

25 コンダクタンスバルブ

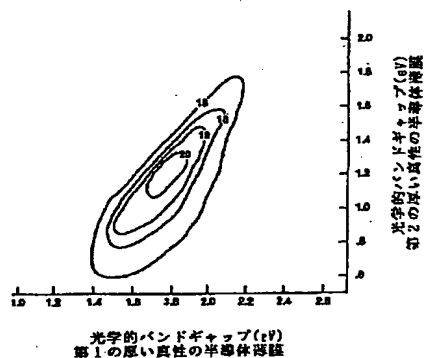
26a マスフローコントローラー

50 26b マスフローコントローラー

19

- 26c マスフローコントローラー
- 26d マスフローコントローラー
- 27 ゲート弁
- 31 カソード電極
- 31a RF電源
- 32 ヒーター
- 32a ヒーター電源
- 33 油回転ポンプ
- 34 ターボ分子ポンプ
- 35 コンダクタンスバルブ
- 36a マスフローコントローラー
- 36b マスフローコントローラー
- 36c マスフローコントローラー
- 37 ゲート弁
- 41 カソード電極
- 41a RF電源
- 42 ヒーター
- 42a ヒーター電源
- 43 油回転ポンプ
- 44 ターボ分子ポンプ

【図1】



【図4】

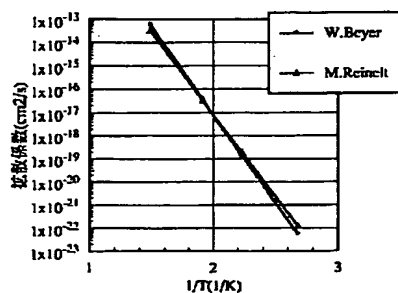


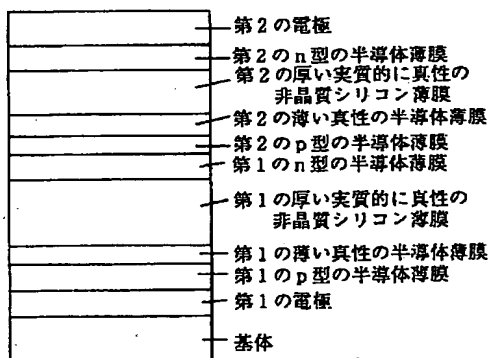
図4 非晶質シリコン薄膜中の水素原子の拡散係数

20

- \* 45 コンダクタンスバルブ
- 46a マスフローコントローラー
- 46b マスフローコントローラー
- 46c マスフローコントローラー
- 47 ゲート弁
- 51 基板保持台
- 53 油回転ポンプ
- 54 ターボ分子ポンプ
- 61 基板ホルダー
- 10 62 トランスファーロード
- 63 油回転ポンプ
- 64 ターボ分子ポンプ
- 67 ゲート弁
- 71 ターゲットホルダー
- 71a 電子銃
- 72 ランプヒーター
- 73 油回転ポンプ
- 74 クライオポンプ
- 75 コンダクタンスバルブ

\*20

【図2】



【図6】

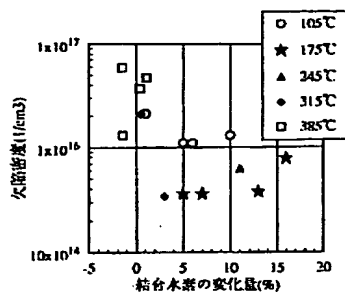


図6 結合水素の変化量と欠陥密度の関係

【図8】

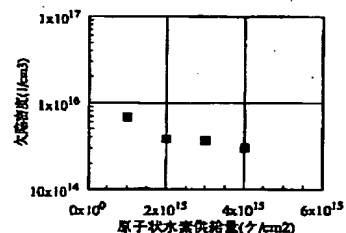


図8 原子状水素供給量と欠陥密度の関係

【図3】

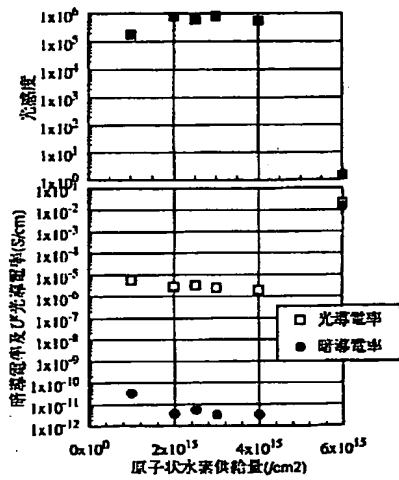


図3 原子状水素の供給量と導電率及び光感度の変化

【図5】

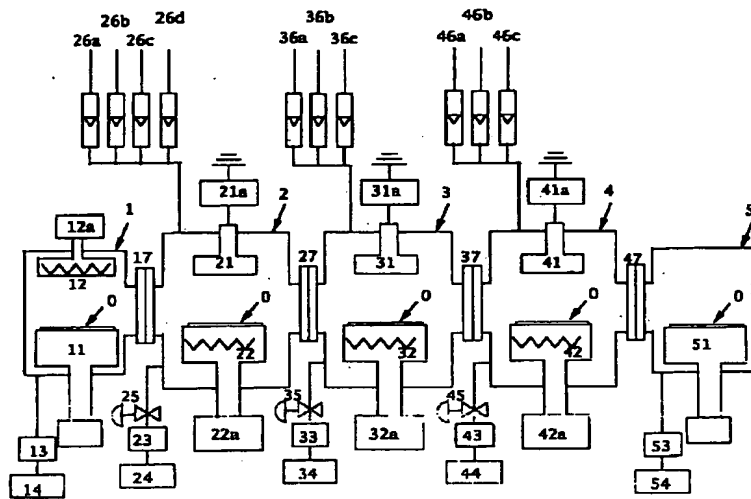


図5

【図7】

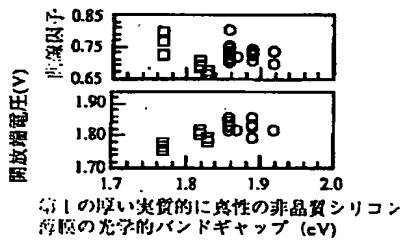
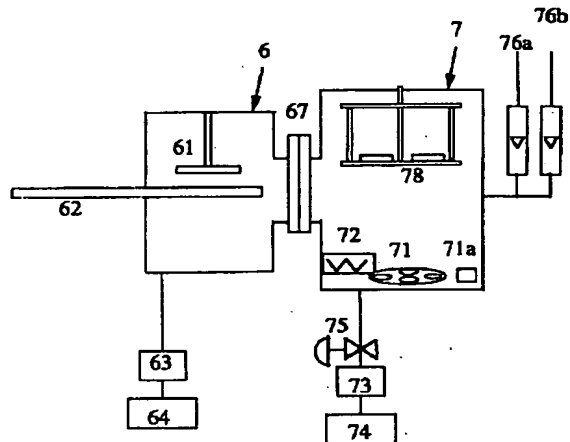


図7 水素希釈成膜法と本開示の方法の比較

【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 福田 伸  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**